Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau

Beitrag zur Kenntnis der Leitfähigkeiten gemischter Lösungen von Elektrolyten

Inaugural-Dissertation

welche nebst den beigefügten Thesen
mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät
der Kgl. Universität Breslau
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
am Dienstag, den 17. Juni 1902
in der Aula Leopoldina öffentlich verteidigen wird

Hans Wolf

Opponenten:

cand. phil. **Curt Priemel** Dr. phil. **Hans Riesenfeld**

ACAD. LAND. BAT. BERL.

Mit 5 Figuren im Text

Leipzig
Wilhelm Engelmann
1902

Sonder-Abdruck aus:
Zeitschrift für physikalische Chemie. XL. Bd. 2. Heft.

Meinen Eltern!

Über die Leitfähigkeit von Mischungen ist bisher verhältnismässig wenig bekannt. Klein[1]) untersuchte die elektrischen Leitfähigkeiten von Doppelsalzen, nachdem schon Paalzow[2]) und Bouchotte[3]) das Leitvermögen verschiedener Mischungen von Zinksulfat und Kupfersulfat, Svenson[4]) und Kohlrausch[5]) das Leitvermögen der Alaune, Grotrian[6]) das des Kaliumkadmiumjodids und Bender[7]) das von Mischungen von *NaCl* und *KCl* untersucht hatten. Letzterer veröffentlichte in einer zweiten Abhandlung[8]) noch einige Daten über Mischungen von *KCl* und *NaCl* mit *LiCl*, NH_4Cl und $BaCl_2$ untereinander. Gegenstand der Untersuchung waren demnach in der Hauptsache die aus isohydrischen Beeinflussungen resultierenden Leitfähigkeitsänderungen, die durch Arrhenius[9]) eine umfassendere Behandlung und zugleich eine Erklärung auf Grund seiner Theorie der isohydrischen Lösungen erfuhren.

Mischungen von Elektrolyten und Nichtelektrolyten wurden von Arrhenius[10]) in einer Arbeit: „Über die Änderung des elektrischen Leitvermögens einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters", eingehend untersucht, da sich aus den älteren Arbeiten auf diesem Gebiete (von Stephan[11]) und Lenz[12])) keine allgemeinen Schlüsse über den Einfluss der Nichtleiter auf das Leitvermögen der Elektrolyte ziehen liessen.

---

[1]) Wied. Ann. **27**, 151 (1886).
[2]) Pogg. Ann. **136**, 494 (1869).
[3]) Compt. rend. **62**, 955 (1864).
[4]) Beiblätter **2**. 46 (1878).
[5]) Wied. Ann. **6**, 1 (1879).
[6]) Wied. Ann. **18**, 177 (1883).
[7]) Wied. Ann. **22**, 179 (1884).
[8]) Wied. Ann. **31**, 872 (1887).
[9]) Wied. Ann. **30**, 51 (1887) und Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 284 (1888).
[10]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 487 (1892).
[11]) Wied. Ann. **16**, 673 (1882).
[12]) Mém. de l'Acad. Impér. de St.-Pétersbourg (7) **30**, Nr. 9 (1882).

In den letzten Jahren haben J. G. Mac Gregor und E. H. Archibald[1]) die Leitfähigkeit wässeriger Lösungen, die zwei Elektrolyte ohne gemeinsame Ionen enthalten, untersucht. Ihr Beobachtungsmaterial, an dem sie eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den nach einer von ihnen aufgestellten Formel zur Berechnung der Gemischleitfähigkeit berechneten Werten fanden, beschränkt sich aber auf Mischungen einiger Alkalisalze (KCl, $NaCl$, K_2SO_4, Na_2SO_4), also sehr guter Elektrolyte. Es ist daher wohl mehr als gewagt, der Mac Gregorschen Formel allgemeine Gültigkeit zuzusprechen, zumal sie die besonders bei Mischungen schlechter Elektrolyte mit guten Elektrolyten stark ins Gewicht fallende Leitfähigkeitsbeeinflussung durch Vermehrung der inneren Reibung ganz ausser Acht lässt. Untersucht man eine wässerige Lösung von KCl und Essigsäure in Bezug auf ihr Leitvermögen, so findet man thatsächlich keine Übereinstimmung mit dem nach der Mac Gregorschen Formel berechneten Werte.

Es schien daher nicht überflüssig, weitere Versuche über die Leitfähigkeit von Gemischen anzustellen. Nachstehende Arbeit wurde unternommen in der Hoffnung, durch Bestimmung einiger neuer Daten etwas zur Aufklärung der die Leitfähigkeit von Mischungen bestimmenden Einflüsse beitragen zu können.

Theoretisches. Begrenzung der Untersuchung.

Das elektrische Leitvermögen eines gelösten Elektrolyten hängt von zwei Umständen ab: erstens vom Dissociationsgrade, d. h. dem Verhältnisse der dissociierten zu der gesamten Zahl der gelösten Moleküle, diese Grösse ist in hohem Masse abhängig von der Natur des Elektrolyten; zweitens von seiner Konzentration. Das andere Moment, von dem die Leitfähigkeit abhängig ist, ist der elektrolytische Reibungswiderstand, d. h. die Reibung der in der Lösung vorhandenen Ionen am Lösungsmittel und am gelösten Stoffe; diese Grösse steht in einem inneren Zusammenhange mit dem sog. inneren Reibungswiderstande (Viskosität) der Körper; Stoffe, die zähe Lösungen bilden, geben im allgemeinen auch geringere Leitfähigkeiten. Die Vermischung der beiden Einflüsse (Dissociationsgrad und elektrolytischer Reibungswiderstand) raubt den Erscheinungen ihre Übersichtlichkeit.

Eine weitere Komplikation wird in diese Verhältnisse gebracht, wenn ein Teil des Lösungsmittels, das im allgemeinen Wasser ist, durch ein gleiches Volum eines anderen Nichtleiters ersetzt wird. Arrhenius[2])

[1]) Phil. Mag. **45**, 151—157 (1898); Ref. Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 283 (1898).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 487 (1892).

untersuchte den Einfluss des zugesetzten Nichtleiters und fand, dass durch denselben sowohl der Dissociationsgrad als auch der Reibungswiderstand geändert wird, ersterer allerdings in sehr viel geringerem Grade als letzterer, wenigstens bei den von Arrhenius angewandten verhältnismässig geringen Konzentrationen des Nichtleiters. Stets wird der Dissociationsgrad verringert, die Reibung vergrössert; beide Momente äussern sich in gleichem Sinne, nämlich in einer Herabdrückung der Leitfähigkeit.

Noch verwickelter liegen die Dinge bei einer Lösung von zwei Elektrolyten. Mischt man zwei Elektrolyte, die kein Ion gemeinsam haben, sich also nicht ohne weiteres isohydrisch beeinflussen können, so müsste zwar die Leitfähigkeit des Gemisches, wenn man von etwaigen Veränderungen der Ionenbeweglichkeiten durch Veränderung des Mediums absieht, sich additiv berechnen lassen durch Summation der Einzelleitfähigkeiten der Komponenten des Gemisches. Das gilt aber nur unter der im allgemeinen unstatthaften Voraussetzung, dass die beiden gelösten Stoffe nicht chemisch aufeinander einwirken. Zwei gelöste Elektrolyte A_1K_1 und A_2K_2 werden nämlich miteinander reagieren im Sinne der Gleichung:

$$A_1K_1 + A_2K_2 \rightleftarrows A_1K_2 + A_2K_1.$$

Man hat also dann vier Elektrolyte in Lösung, und zwar Elektrolyte mit gemeinsamen Ionen. Damit sind die Bedingungen gegeben zu einer isohydrischen Beeinflussung, die eine Herabsetzung der Dissociation der gelösten Stoffe und damit eine Verminderung der Leitfähigkeit zur Folge haben würde. Die hieraus resultierende Leitfähigkeitsbeeinflussung kann unter Umständen recht erhebliche Beträge annehmen, wie späterhin gezeigt werden wird.

Zweitens kann die Leitfähigkeit eine Beeinflussung erfahren durch eine Änderung der Dissociation infolge des veränderten Mediums. Es ist von vornherein ersichtlich, dass eine Lösung von *KCl* in reinem Wasser viel stärker dissociiert ist als in einem Essigsäure-Wassergemische z. B., in dem die Menge der Essigsäure die des Wassers bedeutend überwiegt; denn die dissociierende Kraft der Essigsäure ist bedeutend geringer als die des Wassers.

Drittens wird die Leitfähigkeit von Lösungsgemischen beeinflusst durch Änderung des elektrolytischen Reibungswiderstandes. Dieser Einfluss setzt sich additiv zusammen aus der Beeinflussung, den der Elektrolyt *A* durch den Elektrolyten *B* erfährt, und der Beeinflussung, die der Elektrolyt *B* durch Zusatz des Elektrolyten *A* erfährt. Die Dinge werden noch verwickelter, wenn man in Betracht zieht, dass gar nicht zwei, sondern vier Elektrolyte in Lösung vorhanden sind.

Allerdings nur in der Theorie; praktisch kommen eine ganze Reihe von Momenten bei sehr vielen Lösungsgemischen gar nicht in Betracht; andere Momente kann man ausscheiden, wenigstens für eine grosse Zahl von Mischungen, wie im folgenden gezeigt werden soll.

I.

Ganz besonders geeignet sind zur Untersuchung Lösungen, die ein stark dissociiertes Salz einer starken Säure, z. B. *KCl*, in geringer Konzentration und einen schlechten Elektrolyten, z. B. Essigsäure, in relativ (in Verhältnis zur Konzentration des Salzes) starker Konzentration enthält. Es wird dann infolge der im Verhältnisse zur Avidität der Essigsäure enorm grossen Avidität der Salzsäure — die Ostwaldsche Dissociationskonstante beträgt für Salzsäure schätzungsweise 1·2, für Essigsäure dagegen nur 0·0000180 — sehr wenig *HCl* in Freiheit gesetzt und demgemäss ebensowenig Kaliumacetat gebildet, so dass man, ohne einen wesentlichen Fehler zu begehen, annehmen kann, in der Lösung befinden sich nur die beiden ursprünglichen Elektrolyte.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn die Aviditäten der beiden Säuren nicht so sehr verschieden sind wie die der beiden oben genannten Säuren, wenn also in der Lösung z. B. eine Fettsäure und ein Salz einer anderen Fettsäure vorhanden sind. In diesem Falle gelingt es aber, die Mengen der neugebildeten Körper mit Hilfe des Guldberg-Waageschen Gesetzes der chemischen Massenwirkung zu berechnen.

In einer Lösung befinde sich anfangs das Salz *NaAc* und die Säure *HAc'* mit den Ausgangskonzentrationen c_1, bezw. c_2. Beide Stoffe setzen sich momentan um im Sinne der Gleichung:

$$NaAc + HAc' \rightleftarrows HAc + NaAc'.$$

Alle vier Körper sind dissociiert, so dass sich eigentlich acht verschiedene Körper in der Lösung befinden, nämlich *Na*-, *H*-, *Ac*- und *Ac'*-Ionen, sowie undissociiertes *NaAc*, undissociiertes *HAc'*, undissociiertes *HAc* und undissociiertes *NaAc'*. Das Gleichgewicht zwischen den beiden Säuren und den beiden Salzen stellt sich momentan ein. Die Konzentration der neuen Säure muss offenbar gleich der Konzentration des neuen Salzes sein und sei c_0. Die Konzentrationen der vier Verbindungen sind dann:

$$NaAc = c_1 - c_0$$
$$HAc' = c_2 - c_0$$
$$HAc = c_0$$
$$NaAc' = c_0.$$

Die Bedingungen des Gleichgewichts werden dann durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

(H Ionenkonzentration) $\times$ (Ac Ionenkonz.) $= k \times$ (Menge undissoc. HAc)
(H Ionenkonzentration) $\times$ (Ac' Ionenkonz.) $= k' \times$ (Menge undissoc. HAc')

oder:
$$(\overset{+}{H}).(\overset{-}{Ac}) = k.(HAc) \text{ und:}$$
$$(\overset{+}{H}).(\overset{-}{Ac'}) = k'.(HAc').$$

In diesen Gleichungen bedeuten k und k' die Dissociationskonstanten der Säuren HAc und HAc'. Von vornherein bekannt sind in den Gleichungen nur k und k'. Ac-Ionen liefert in der Hauptsache das Salz $NaAc$, während die wenigen Ac-Ionen der Säure HAc ohne merklichen Fehler wohl vernachlässigt werden können; unter der — wohlgemerkt nicht ganz zutreffenden — Annahme, dass $NaAc$ vollständig in seine Ionen gespalten ist, nimmt die Ac-Ionenkonzentration den Wert $c_1 - c_0$ an; aus den gleichen Gründen wäre dann die Ac'-Ionenkonzentration c_0, die Konzentration der undissociierten Säuren HAc und HAc' c_0, bezw. $c_2 - c_0$; danach gehen die beiden letzten Gleichungen, wenn x die H-Ionenkonzentration bedeutet, über in:

$$x.(c_1 - c_0) = k.c_0; \qquad x.c_0 = k'(c_2 - c_0).$$

$$\frac{c_1 - c_0}{c_0} = \frac{k}{k'} \cdot \frac{c_0}{c_2 - c_0},$$

$$\frac{(c_1 - c_0)(c_2 - c_0)}{c_0^2} = \frac{k}{k'},$$

$$c_0^2 + c_1.c_2 - (c_1 + c_2)c_0 = \frac{k}{k'} \cdot c_0^2,$$

$$c_0^2\left(1 - \frac{k}{k'}\right) - c_0(c_1 + c_2) + c_1 c_2 = 0,$$

$$c_0 = \frac{(c_1 + c_2)k'}{2(k' - k)} + \sqrt{\frac{k'^2(c_1 + c_2)^2}{4(k' - k)^2} - \frac{k' c_1.c_2}{k' - k}},$$

$$= \frac{1}{2\left(1 - \frac{k}{k'}\right)}\left[c_1 + c_2 - \sqrt{(c_1 - c_2)^2 + 4\frac{k}{k'} \cdot c_1 c_2}\right].$$

c_0 lässt sich also berechnen, und damit sind die Konzentrationen aller vier in der Lösung befindlichen Elektrolyte bekannt.

II.

Wenn zwei Elektrolyte in Lösung sind, müsste theoretisch jeder von beiden die Dissociation des anderen beeinflussen, ganz abgesehen von der Änderung des Dissocationsgrades infolge chemischer Vorgänge,

infolge des veränderten Mediums. Wenn aber eine geringe Menge eines Salzes und eine relativ grosse Menge von schlechtem Elektrolyt sich in der Lösung befinden, wie es in den weiterhin angeführten Versuchen der Fall ist, so wird die geringe Salzmenge den Dissociationsgrad der Säure nicht im mindesten beeinflussen, da das vom Salze eingenommene Volum im Verhältnisse zur grossen Menge des Lösungsmittels verschwindend klein ist. Eine Änderung des Dissocationsgrades α ist ja nach der Gleichung:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = c \cdot \varphi$$

nur möglich, wenn φ, d. h. die Verdünnung, eine andere wird, was aber hier nicht der Fall ist. Dagegen wird die Änderung des Dissociationsgrades des Salzes bei den verhältnismässig grossen von mir angewandten Säurekonzentrationen eine merkliche Grösse annehmen. Absolut gleich würde der Dissociationsgrad nur bleiben, wenn die dissociierende Kraft des zugesetzten schlechten Elektrolyten dieselbe wäre wie die des Wassers, was aber nicht der Fall ist (die dissociierende Kraft der Essigsäure im Verhältnisse zu der des Wassers ist allerdings nicht bekannt; man kann sich aber von ihrer Kleinheit einen Begriff machen, wenn man den von Nernst festgestellten Parallelismus zwischen Dielektrizitätskonstante und dissociierender Kraft ins Auge fasst; die Dielektrizitätskonstanten von Wasser und Essigsäure sind nach Drude[1]) 81, bezw. 10). Bis zu einem bestimmten Konzentrationsgrade der Säure ist aber, besonders bei guten Leitern wie *KCl*, wegen der kräftigen dissociierenden Wirkung des Wassers, die Änderung der Dissociation des Salzes minimal, so dass man sie ausser Betracht lassen kann. Auch Arrhenius hat das bei seinen Versuchen über die Änderung der Leitfähigkeit eines Elektrolyten durch Zusatz eines Nichtleiters[2]) gethan: „Wenn die zugesetzte Menge (des Nichtleiters nämlich) sehr klein (d. h. klein nur im Verhältnisse zur grossen Menge des Lösungsmittels) ist, kann man nicht ohne Berechtigung vermuten, dass das Lösungsmittel, wegen der kräftigen Wirkung des Wassers im Verhältnisse zu derjenigen des zugesetzten Nichtleiters, in Bezug auf ihre dissociierende Einwirkung auf den gelösten Elektrolyt als sehr wenig verändert betrachtet werden kann". Auch F. Goldschmidt[3]) fand das an seinen Versuchen über Leitfähigkeit von ammoniakalischen Salzlösungen bestätigt. Er untersuchte auch auf kryoskopischem Wege den Dissociationsgrad einer 0·02-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 309 (1897).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 488 (1892).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **28**, 124 (1901).

normalen $NaCl$-Lösung in reinem H_2O und in 0·991-normalem Ammoniak und fand, dass eine messbare Zurückdrängung der Dissociation durch das Ammoniak nicht stattfindet. Wesentlich anders liegen die Dinge, wenn eine grosse Menge des Wassers durch einen anderen Körper ersetzt wird; mit abnehmendem Wassergehalte des Lösungsmittels nimmt auch die dissociierende Kraft desselben stark ab, und der Dissociationsgrad des gelösten Salzes wird erheblich kleiner, um schliesslich, wenn alles Wasser durch das andere Lösungsmittel ersetzt ist, einen geringen, der dissociierenden Kraft desselben entsprechenden Dissociationsgrad anzunehmen. Dass hier recht unregelmässige Erscheinungen eintreten, geht auch aus den Versuchen von Lenz[1]) mit Alkohol hervor, zumal wenn man die eigenartigen Verhältnisse der inneren Reibung in Flüssigkeitsgemischen beachtet.

III.

Nach Arrhenius[2]) und R. Reyher[3]) besteht zwar zwischen innerer Reibung und Leitfähigkeit einer Lösung keine einfache Beziehung, wohl aber eine allgemeine Übereinstimmung, derart, dass mit der Zunahme der inneren Reibung eine Abnahme der Leitfähigkeit Hand in Hand geht, die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen also kleiner wird. In einem Lösungsgemische zweier Elektrolyte nun wirkt jeder von beiden auf die innere Reibung der Lösung ein, und zwar im allgemeinen vergrössernd; nur in mässig konzentrierten Lösungen von guten Elektrolyten (z. B. KCl) ist ceteris paribus, d. h. bei gleicher Temperatur, die innere Reibung kleiner als in reinem Wasser. Dagegen bewirken schon verhältnismässig geringe Zusätze eines Nichtelektrolyten oder schlechten Elektrolyten (z. B. Essigsäure) zu Wasser eine ganz erhebliche Zunahme der Viskosität, selbst wenn die Viskosität des zugesetzten Stoffs kleiner ist als die des Wassers, wie u. a. Arrhenius in der oben citierten Abhandlung gezeigt hat. Bei vielen gemischten Lösungsmitteln, in denen aber der eine Bestandteil Wasser sein muss[4]), geht mit steigendem Gehalte des anderen der Wert der inneren Reibung durch ein Maximum; das gilt auch für die in meinen Versuchen benutzten Wasser-

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Über die innere Reibung verdünnter wässeriger Lösungen: Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 298 (1887).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 757 (1888).

[4]) Arrhenius fand z. B., dass durch Zusätze von Methylalkokol, Aceton oder Äthyläther zu Äthylalkohol die Viskosität desselben nicht vergrössert, sondern verkleinert wird.

Essigsäuregemische (nach Graham[1]); nur bis zu einem bestimmten Gehalte an Essigsäure steigt die Viskosität des Gemisches ungefähr proportional dem Essigsäurezusatze. Auch aus diesem Grunde wurden nur Lösungen untersucht, in denen die Essigsäurekonzentration eine bestimmte Grösse nicht übersteigt (bis etwa 2-norm.); der andere Grund wurde im vorigen Abschnitte angegeben.

In einer Mischung zweier Elektrolyte müssen nun die Moleküle des einen immer eine Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen des anderen bewirken. In einer Chlorkaliumessigsäurelösung ist folgendes zu beachten: Ein mässiger Gehalt von *KCl* erniedrigt die innere Reibung des Wassers; es ist demnach möglich, dass die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen der Essigsäure (H' und $C_2H_3O_2'$) in einer verdünnten Chlorkaliumlösung grösser ist als in reinem Wasser. Untersuchungen darüber existieren meines Wissens nicht, ausgenommen einige von Sackur[2]) in letzter Zeit angestellte. Aus diesen geht allerdings hervor, dass die Erhöhung der Ionenbeweglichkeit kaum den von Jahn angenommenen hohen Betrag erreicht (6 % für eine 0·01-norm. *KCl*-Lösung gegen eine $^1/_{600}$-norm.), es geht aber aus den Versuchen nicht hervor, dass überhaupt keine Erhöhung der Ionenbeweglichkeit eintritt. Die untersuchten Lösungen sind 0·01-norm. *KCl* + 0·5-norm. Weinsäure bei 18° und 25 %; 0·22-norm. Isobuttersäure + 0·01-norm. *KCl*, 0·22-norm. Isobuttersäure + 0·01-norm. *NaCl*; 0·55-norm. Isobuttersäure + 0·01-norm. *NaCl*, alle bei 18°. Die letzten drei Lösungen sind ganz ungeeignet, die Frage zu entscheiden, weil hier der viskositätserhöhende Einfluss der zugesetzten Säure schon ganz erheblich ins Gewicht fällt; die Leitfähigkeit des Salzes wird herabgedrückt, so dass nicht gesagt werden kann, ob nicht doch eine Erhöhung der Säureleitfähigkeit stattfindet, wenn auch die gefundene Gesamtleitfähigkeit kleiner ist als die Summe der Einzelleitfähigkeiten. Zur Entscheidung der Frage würde sich wohl eher eine Jodkaliumessigsäurelösung eignen, da die viskositätserniedrigende Wirkung des Jodkaliums ganz bedeutend grösser als die des Chlorkaliums ist: Arrhenius[3]) fand für die Normallösungen von *KJ* und *KCl* als Werte der inneren Reibung 0·912, bezw. 0·978 (bezogen auf Wasser = 1 bei derselben Temperatur). Eine Untersuchung dürfte aber trotzdem noch auf erhebliche Schwierigkeiten stossen, da alle im vorstehenden aufgeführten für die Leitfähigkeit von Lösungsgemischen in Betracht kommenden Momente in Rechnung zu ziehen

[1]) Über die Transpiration tropfbarer Flüssigkeiten: Lieb. Ann, **123**, 98 (1862).
[2]) Inaugural-Dissertation Breslau 1901. Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 129 (1901).
[3]) Loc. cit. 295.

wären und eine Trennung dieser Einflüsse von dem in Frage kommenden nahezu unmöglich sein dürfte.

Es wurde nun angenommen, dass die in dem Salz-Säuregemische befindlichen Ionen der Säure durch die geringe Menge des anwesenden Salzes (in meinen Versuchen meistens nur bis 0·03-norm.) garnicht oder doch nur in einem sehr geringen, der Viskositätserniedrigung durch *KCl* entsprechenden Grade in ihrer Ionenbeweglichkeit beeinflusst werden, und dieser etwaige Einfluss deshalb ganz ausser acht gelassen. Da auch die unter (I.) und (II.) erwähnten Einflüsse unberücksichtigt bleiben können — wenigstens in Chlorkaliessigsäurelösungen —, so muss angenommen werden, dass in diesen Lösungen die gefundene Erniedrigung der Leitfähigkeit nur auf eine Verminderung der Beweglichkeit der Ionen des Chlorkaliums (infolge der durch die anwesende Essigsäure bewirkten höheren Viskosität) zurückzuführen ist, und die Versuche bestätigten dies.

Experimenteller Teil.

Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt: Zwei Lösungen L_1 und L_2 verschiedener Elektrolyte von der Konzentration $2c_1$, bezw. $2c_2$ wurden beide zu den Konzentrationen c_1, bezw. c_2 verdünnt; dies geschah, indem 100 ccm der Lösung und 100 ccm Wasser in ein 200 ccm-Kölbchen gebracht und die entstandene neue Lösung zur schnelleren Mischung gut durchgeschüttelt wurde. Wenn Kontraktion eintrat, wurde mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die beiden so entstandenen Lösungen wurden dann auf ihre Leitfähigkeit untersucht. Dann wurden 100 ccm der Lösung L_1 und 100 ccm der Lösung L_2 in ein 200 ccm-Kölbchen gebracht und bei etwaiger Kontraktion wieder bis zur Marke aufgefüllt (mit Wasser); auch die Leitfähigkeit dieses Gemisches wurde bestimmt. Das Gemisch ist in Bezug auf den einen Elektrolyten c_1-normal, in Bezug auf den anderen c_2-normal; seine Leitfähigkeit müsste also, wenn die Leitfähigkeit von Mischungen sich additiv aus den Leitfähigkeiten ihrer einzelnen Komponenten zusammensetzen würde, gleich der Summe der beiden zuerst gemessenen Leitfähigkeiten sein. Die zur Mischung benutzten 100 ccm-Kölbchen wurden vor jedem Versuch gut mit destilliertem Wasser ausgespült, um die letzten Spuren der vorher benutzten Lösung zu entfernen, und dann mit der nun zu untersuchenden Lösung ausgespült. Die 200 ccm-Kölbchen wurden nach jedem Versuch mit Wasser ausgekocht und getrocknet.

Die Messungen wurden ausgeführt bei 25° im Thermostaten, der mittels eines Wasserstrahlgebläses durch Luftblasen gerührt wurde.

Wenn die Temperatur im Zimmer über 25° stieg, wurde Leitungswasser durchgeleitet oder mit Eiswasser gekühlt. Die Schwankungen des Thermometers betrugen $\pm 0{\cdot}05°$. Die Leitfähigkeiten wurden nach der Kohlrauschschen Wechselstrommethode gemessen. Benutzt wurden für weniger gut leitende Lösungen Tauchelektroden, für besser leitende in einem *U*-Gefäss angeordnete Elektroden. Auch die Elektroden wurden vor jedem Versuch mit der zu untersuchenden Lösung gut gespült.

Das zur Verfügung stehende destillierte Wasser wurde durch Durchsaugen von Luft verbessert, die nacheinander verdünnte Schwefelsäure (zur Entfernung von etwa anwesendem NH_3), Natronlauge (zur Entfernung der Kohlensäure) und Wasser passiert hatte. Nach einstündigem Durchleiten von Luft betrug die Leitfähigkeit $2{\cdot}0.10^{-6}$ (vorher $4{\cdot}0.10^{-6}$ und mehr). Nur für die schlechter leitenden Lösungen wurde derart verbessertes Wasser benutzt. Der Einfluss der Eigenleitfähigkeit des Wassers wurde nicht weiter in Betracht gezogen, trotzdem dieselbe in einigen schlechtleitenden Lösungen bis nahezu 2% der Leitfähigkeit der Lösung betrug. Der hierdurch bedingte Fehler fällt aber nicht so sehr ins Gewicht, als es den Anschein haben könnte, da er sowohl in der berechneten Summe der Einzelleitfähigkeiten als auch in der Gemischleitfähigkeit enthalten ist, in der Differenz beider aber, auf die es in den vorliegenden Versuchen ankommt, sich mehr oder weniger weghebt.

0·0282-norm. $KCl + n\,CH_3COOH$.

Benutzt wurde Kahlbaumsches Präparat, das nur Spuren von $NaCl$ enthielt. Dasselbe wurde durch Erhitzen von seinem Wassergehalte befreit und dann abgewogen und im Messkolben gelöst; der daraus berechnete Titer der Lösung betrug 0·0282 (genauer 0·02819). Die benutzte Essigsäure war augenscheinlich nicht ganz rein, wie sich aus ihrer um einen geringen Betrag zu hohen Leitfähigkeit ergab. Die Verunreinigung der Essigsäure fällt aber für das Resultat gar nicht ins Gewicht, noch viel weniger als der durch die Verunreinigungen des Wassers bewirkte Fehler; der durch das Wasser bewirkte Fehler ist in der berechneten Summe der beiden Einzelleitfähigkeiten zweimal enthalten, in der experimentell gefundenen Gesamtleitfähigkeit dagegen nur einmal, hebt sich also in der Differenz nicht ganz heraus, wohl aber ist dies der Fall bei dem durch die Essigsäure bewirkten Fehler, der sowohl in der berechneten als auch in der gefundenen Gemischleitfähigkeit in demselben Betrage auftritt. In der folgenden Tabelle be-

findet sich unter n die Normalität der Essigsäure, unter $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ die experimentell gefundenen Leitfähigkeiten des Salzes, bezw. der Säure, unter $\varkappa$ ber. die additiv berechnete ($\varkappa = \varkappa_1 + \varkappa_2$), unter $\varkappa$ gef. die experimentell gefundene Gemischleitfähigkeit, unter d die Leitfähigkeitsabnahme, ausgedrückt in Prozenten der Salzleitfähigkeit, unter D die prozentische Depression der Salzleitfähigkeit pro Mol zugesetzter Essigsäure. Für d und D gelten die Beziehungen:

$$d = \frac{100\,(\varkappa \text{ ber.} - \varkappa \text{ gef.})}{\varkappa_1}$$

und:

$$D = \frac{d}{n}.$$

Tabelle 1.

Vers.-Nr.	n	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	d	D
—	—	0·003827	—	0·003827	0·003827	—	—
1	1·874	0·003827	0·001871	0·005698	0·005114	15·3	8·1
2	0·935	0·003827	0·001522	0·005349	0·005070	7·3(?)	7·9(?)
3	0·467	0·003827	0·001160	0·004987	0·004833	4·0	8·6
4	0·234	0·003827	0·0008262	0·004653	0·004580	1·9	8·2
5	0·0292	0·003827	0·0002914	0·004118	0·004112	0·2	(5·4?)

Der Essigsäuretiter wurde durch Titration mit Barytlauge genau bestimmt. — Aus der grossen Konstanz der D-Werte geht hervor, dass die Leitfähigkeitsverminderung eine lineare Funktion des Säuregehalts ist. Eine grössere Konstanz zu erreichen, dürfte infolge der möglichen Versuchsfehler, die sich im Endresultat summieren können (Fehler beim Mischen der Lösungen, bei der Bestimmung der drei einzelnen Leitfähigkeiten, Temperaturschwankungen im Thermostaten u. s. w.), kaum zu erreichen sein. Den abweichenden Wert $D = 5{\cdot}4$ möchte ich nicht als Beleg für eine Erhöhung der Beweglichkeit der in der Lösung vorhandenen Essigsäureionen ansehen (infolge des anwesenden KCl; s. o. III), obgleich diese Annahme nicht ausser dem Bereiche der Möglichkeit liegt, sondern möchte ihn aus Versuchsfehlern erklären; eine innerhalb der Versuchsfehler liegende Differenz von 0·1 % im d-Werte würde nämlich in diesem Falle einer Differenz von $\left(\frac{0{\cdot}1}{n} =\right)$ 3·4 im D-Wert entsprechen. Eine weitere Stütze dafür, dass in den untersuchten KCl-Essigsäuregemischen die Leitfähigkeitsverringerung nur auf eine Herabsetzung der Salzleitfähigkeit infolge vermehrter innerer Reibung zurückzuführen ist, liegt in der deutlich zu erkennenden Abhängigkeit der d-Werte von den Werten der inneren Reibung. Durch graphische

Interpolation fand ich aus den von Reyher[1]) bestimmten inneren Reibungskoëffizienten von $^1/_8$-, $^1/_4$-, $^1/_2$- und $^1/_1$-norm. Essigsäurelösungen bei 25°, bezogen auf Wasser = 1, für die innere Reibung meiner Lösungen folgende Werte:

0·0292-norm.	1·004	$d = 0·2$
0·234 „	1·029	$d = 1·9$
0·467 „	1·0565	$d = 4·0$
0·935 „	1·107	$d = 7·3$

Für die 1·874-norm. Lösung konnte der Wert der inneren Reibung nicht bestimmt werden, da höhere Konzentrationen als $^1/_1$-norm. von Reyher nicht untersucht wurden. Aus den Werten der inneren Reibung und den d-Werten lässt sich eine sehr nahe Beziehung erkennen, derart, dass die Leitfähigkeitsabnahme fast genau $^2/_3$ der Viskositätszunahme (in Prozenten) entspricht. Aus den Reyherschen Zahlen ergiebt sich für die Konzentrationen bis 1-norm. als mittlerer Wert der molaren Viskositätszunahme 12·27%; dieser Wert würde eine durchschnittliche molare Leitfähigkeitsabnahme von 8·2% ergeben; dies ist auch genau das Mittel aus den gefundenen D-Werten.

Tabelle 2.

0·025-norm. $NaCl + n$ Essigsäure.

Vers.-Nr.	n	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	d	η	D
	—	0·002899	—	—	—	—	1·000	—
6	0·0242	0·002899	0·000262	0·003161	0·003155	0·2	1·003	8·6
7	0·194	0·002899	0·0008347	0·003734	0·003693	1·4	1·0245	7·3(?)
8	0·941	0·002899	0·001538	0·004437	0·004218	7·6	1·107	8·0
9	1·882	0·002899	0·001872	0·004771	0·004321	15·4	—	8·2

In dieser Tabelle sind unter η die Werte der inneren Reibung der Essigsäurelösungen angegeben. Der abweichende D-Wert 7·3 erklärt sich daraus, dass diese Versuche am Anfange und deshalb nicht mit der Routine wie z. B. die Versuche 1—5 angestellt wurden, also mit etwas grösseren Versuchsfehlern behaftet sind. Im übrigen ist auch hier eine sehr grosse Konstanz der D-Werte zu erkennen; die molare Leitfähigkeitserniedrigung ist nahezu dieselbe wie beim KCl (im Durchschnitt 8·0%, siehe Tabelle 3).

Die Konzentration der Säure wurde nicht durch Titration bestimmt, sondern durch Abwägen der berechneten Menge von ungefähr 96%iger Essigsäure und Auffüllen im Messkolben; die n-Werte sind daher nicht ganz genau, hängen aber so voneinander ab, dass jeder genau die Hälfte

[1]) Loc. cit 749.

Tabelle 3.

0·02819-norm. $NaBr$ + n Essigsäure.

Vers.-Nr.	n	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	d	D
—	—	0·003206	—	—	—	—	—
10	1·88	0·003206	0·001827	0·005033	0·004526	15·8	8·4
11	0·94	0·003206	0·001481	0·004687	0·004430	8·0	8·5
12	0·47	0·003206	0·001122	0·004327	0·004199	4·0	8·56
13	0·235	0·003206	0·0008105	0·004017	0·003952	2·0	8·63

des vorhergehenden beträgt. Es zeigt sich auch hier eine sehr gute Konstanz der D-Werte (im Mittel $D = 8{\cdot}5\%$); zugleich ist aber eine langsame Abnahme derselben mit wachsender Säurekonzentration zu erkennen; die Messungen wurden so exakt ausgeführt, dass sich diese Abnahme nicht aus Versuchsfehlern erklären lässt; sie ist wohl so zu erklären, dass auch die innere Reibung nicht im Verhältnis der zugesetzten Essigsäuremenge zunimmt, sondern zuerst schneller, später langsamer, wie auch aus Reyhers Messungen hervorgeht. Die Abnahme der D-Werte ist auch aus den Messungen der Essigsäure-Chlorkaliumgemische zu erkennen (für $n = 0{\cdot}467$ war $D = 8{\cdot}6$; für $n = 0{\cdot}935$ und 1·874 dagegen nur 7·9, bezw. 8·1). Dieselbe Abnahme beachtete auch Goldschmidt an einigen seiner Messungen von Salzleitfähigkeiten in ammoniakalischem Medium (0·1-norm. $NaCl$; 0·02-norm. $NaCl$; 0,0199-norm. $LiCl$ und 0·02 KNO_3; bei den beiden letzten Salzen ist die Abnahme sogar ziemlich bedeutend; beim $LiCl$ ist für n(des Ammoniaks) $= 1{\cdot}047$ $D = 4{\cdot}6$, für $n = 12{\cdot}13$ ist $D = 2{\cdot}5$. Beim KNO_3 ist für $n =$ 2·06, bezw. 11·75 $D = 2{\cdot}8$, bezw. 2·0).

Es schien nun wissenswert, welchen Betrag die D-Werte annehmen, wenn an Stelle der Essigsäure äquimolekulare Mengen eines Nichtleiters treten. Es liegen zwar Messungen von Arrhenius darüber vor; dieselben beziehen sich aber nicht auf äquimolekulare Mengen des zugesetzten Nichtleiters, sondern auf Volumprozente. Als Nichtleiter wurde Äthylalkohol gewählt. Die Normalitäten der Lösungen (in Bezug auf Alkohol) wurden berechnet aus der abgewogenen Menge von 99·8%igem Alkohol. In den folgenden Tabellen bedeutet n die Normalität des Alkohols, $\varkappa_1$ die spez. Leitfähigkeit der rein wässerigen Lösung, $\varkappa$ die im Alkohol-Wassergemisch; d und D haben dieselbe Bedeutung wie in den vorigen Tabellen (siehe Tabelle 4 und 5).

Beide Salze werden also durch gleiche Mengen Alkohol um fast genau denselben Betrag in ihrer Leitfähigkeit herabgedrückt; auch eine langsame Abnahme der D-Werte mit steigender Alkoholkonzentration ist zu erkennen. Die geringe Abweichung der D-Werte für $n = 0{\cdot}234$ lässt

Tabelle 4.

0·02819-norm. *NaBr* + *n* Alkohol.

Versuchs-Nummer	*n*	$\varkappa_1$	$\varkappa$	*d*	*D*
14	1·874	0·003206	0·002443	23·8	12·7
15	0·937	0·003206	0·002802	12·6	13·45
16	0·468	0·003206	0·002995	6·4	13·6
17	0·234	0·003206	0·003110	3·0	12·9

Tabelle 5.

0·02819-norm. *KCl* + *n* Alkohol.

Versuchs-Nummer	*n*	$\varkappa_1$	$\varkappa$	*d*	*D*
18	1·874	0·003841	0·002919	24·0	12·8
19	0·937	0·003841	0·003354	12·6	13·4
20	0·468	0·003841	0·003597	6·4	13·6
21	0·234	0·003841	0·003721	3·1	13·3

sich wohl aus Versuchsfehlern erklären, vielleicht auch dadurch, dass die innere Reibung bei geringeren Zusätzen von Alkohol zu Wasser verhältnismässig weniger stark wächst, als bei grösseren Zusätzen (entsprechend der grösseren Kontraktion des Gemisches bei höheren Alkoholgehalten). Ein solcher Verlauf der Werte der inneren Reibung scheint aus den Messungen von Arrhenius[1]) hervorzugehen. Dieser findet nämlich bei 24·7° für ein Gemisch, das 5 Volumprozente Alkohol enthält, eine Viskositätserhöhung von 16·7%, für den doppelten Gehalt an Alkohol aber mehr als das Doppelte, nämlich 34·8%. Aus den bisherigen Messungen ergeben sich folgende *D*-Werte (im Mittel):

Für *KCl*	+ Essigsäure	$D = 8{\cdot}2$
„ *NaBr*	+ Essigsäure	$D = 8{\cdot}5$
„ *KCl*	+ Alkohol	$D = 13{\cdot}3$
„ *NaBr*	+ Alkohol	$D = 13{\cdot}2$

Zusätze von Alkohol erniedrigen also die Leitfähigkeit erheblich mehr als äquimolekulare Essigsäurezusätze. Die molare Leitfähigkeitserniedrigung wächst bei gleichzeitiger Erhöhung der inneren Reibung; eine nahe Beziehung zwischen beiden Grössen konnte aber nicht gefunden werden. Für ein 5 Volumprozente Alkohol enthaltendes Alkohol-Wassergemisch fand Arrhenius, wie schon oben gesagt, bei etwa 25° eine Viskositätszunahme von 16·7% gegenüber reinem Wasser; die Normalität eines solchen Gemisches in Bezug auf Alkohol würde sich auf 0·637 ungefähr berechnen (wenn man 0·79 als spez. Gew. des Alkohols annimmt); die Normalität der 10%igen Mischung wäre dem-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 288 (1887).

nach 1·274. Für die beiden Gemische ergeben sich so als Werte der molaren Viskositätserhöhung 26·2, bezw. 27·3 %, als Mittelwert also 26·8 %; demnach würden sich als Quotient der prozentischen Viskositätserhöhung und der prozentischen (dadurch bedingten) Leitfähigkeitsherabsetzung der Wert 2 ergeben (=26·8:13·3); für Essigsäure hatte sich dagegen der Wert $^3/_2$ ergeben (siehe oben!). Eine einfache Beziehung zwischen innerer Reibung und Leitfähigkeit ist also nicht zu erkennen, sondern nur ein allgemeiner Parallelismus.

Um zu untersuchen, ob ein wesentlich anderes Ergebnis sich zeigt, wenn die Salzkonzentration sich ändert, wurden Gemische von Essigsäure- und $^1/_4$-norm., bezw. $^1/_2$-norm. *KCl*-Lösungen untersucht. Die Ergebnisse sind in den beiden folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 6.

0·250-norm. $KCl + n$ Essigsäure.

Vers.-Nr.	n	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	d	D
22	3·11	0·030572	0·001912	0·032484	0·02418	27·2	8·7
23	1·556	0·030572	0·001738	0·03231	0·027834	14·6	9·4
24	0·778	0·030572	0·001372	0·03194	0·029634	7·6	9·7
25	0·1945	0·030572	0·0007305	0·13130	0·030711	1·9	9·95

Tabelle 7.

0·500-norm. $KCl + n$ Essigsäure.

Vers.-Nr.	n	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	d	D
26	3·11	0·05852	0·001912	0·06043	0·04420	27·7	8·9
27	1·556	0·05852	0·001738	0·06026	0·05142	15·1	9·7
28	0·778	0·05852	0·001372	0·05989	0·05532	7·8	10·0
29	0·1945	0·05852	0·0007305	1·05926	0·058175	1·8	9·3
30	0·92[1])	0·058542	0·001487	0·060029	0·05466	9·2	9·9
31	0·46[1])	0·058542	0·001122	0·05966	0·05688	4·75	10·3

Die molare Leitfähigkeitserniedrigung wächst also mit steigender Salzkonzentration, wenn auch langsam; worauf dies beruht, ist ungewiss; höchstwahrscheinlich hängt es aber damit zusammen, dass in den stärker konzentrierten *KCl*-Lösungen der Dissociationsgrad des Salzes ein geringerer ist als in den schwächer konzentrierten Lösungen. Für Nichteiter hat Arrhenius eine solche Abhängigkeit gefunden; die Leitfähigkeit des Zinksulfats z. B., das verhältnismässig schwach dissociiert ist, wird durch Alkohol viel stärker herabgedrückt als die einer äquimolekularen Lösung eines stark ionisierten Salzes, z. B. KNO_3. Dasselbe

[1]) Die Titer sind durch Abwägen von 96 %iger Säure bestimmt und nicht ganz genau.

gilt für stärkere oder schwächere Dissociationsgrade desselben Elektrolyten, d. h. für verdünnte und konzentrierte Lösungen desselben, wie aus den Ergebnissen der beiden folgenden Tabellen verglichen mit denen der Tabellen 4 und 5 hervorgeht.

Tabelle 8.

0·250-norm. KCl + n Alkohol.

Versuchs-nummer	n	x_1	x	d	D
32	3·111	0·03052	0·01923	37·0	11·9
33	1·556	0·03052	0·02422	20·65	13·3
34	0·778	0·03052	0·02722	10·8	13·9
35	0·194	0·03052	0·02968	2·8	14·2

Tabelle 9.

0·50-norm. KCl + n Alkohol.

Versuchs-Nummer	n	x_1	x	d	D
36	3·111	0·05854	0·03689	37·0	11·9
37	1·556	0·05854	0·04639	20·75	13·35
38	0·778	0·05854	0·05219	10·8	13·95
39	0·194	0·05854	0·05687	2·85	14·6

Die mittlere molare Leitfähigkeitserniedrigung ist für 0·0282-norm. Chlorkalium (für die Alkoholkonzentrationen bis 1-norm.) etwa 13·5, für 0·25- und 0·5-norm. (für dasselbe Konzentrationsintervall) etwa 13·9; die Verschiedenheit ist also ziemlich gering, aber doch merklich. Auch für 0·25- und 0·5-norm. KCl besteht ein geringer Unterschied, derart, dass der höheren Salzkonzentration ein höherer D-Wert entspricht. (Diese Versuche wurden so genau ausgeführt, dass sich die Differenz nicht aus Versuchsfehlern erklären lässt.) Eine wesentlich grössere Differenz weisen die D-Werte der KCl-Essigsäurelösungen auf; für die KCl-Konzentration 0·0282-, 0·25- und 0·5-norm. steigen sie von 8·3 auf 9·7, bezw. 10·0 (für gleiche Essigsäurekonzentrationen). Die Leitfähigkeit ist gleich dem Produkt aus Dissociationsgrad und Summe der Ionenbeweglichkeiten. Nimmt man nach dem Vorgange von Arrhenius an, dass die Leitfähigkeitserniedrigung bei Alkoholzusatz in der Hauptsache auf den zweiten Faktor zurückzuführen sind, die Änderung des Dissociationsgrades dagegen (bis zu bestimmten hohen Alkoholgehalten) unmerklich ist, so erklärt sich die Konstanz der D-Werte für verschiedene Salzkonzentrationen. Wenn sich mit steigender Salzkonzentration ein Wachsen des D-Wertes bemerkbar macht, so ist das ein Zeichen dafür, dass ein Dissociationsrückgang doch vorhanden ist und bei höheren Konzentrationen des Salzes sich mehr geltend macht als bei niedrigeren.

Das schnellere Wachsen der D-Werte in Wasser-Essigsäuregemischen (im Vergleiche zu Wasser-Alkoholgemischen) weist darauf hin, dass Essigsäure die Dissociation stärker herabdrückt als Alkohol (in äquimolekularer Menge). Dieses abweichende Verhalten der Essigsäure lässt sich nicht ohne weiteres erklären. Der Dissociationsgrad des Salzes ist in erster Linie abhängig von der im Gemische enthaltenen Wassermenge oder auch von dem Volum der durch den anderen Stoff verdrängten Wassermenge. Aus den spezifischen Gewichten des Alkohols $= 0{\cdot}79$ und der Essigsäure $= 1{\cdot}055$ bei 15° ergiebt sich, dass ein Mol Alkohol etwa denselben Raum einnimmt, wie ein Mol Essigsäure, die restierenden Wassermengen bei äquimolekularen Gehalten an Alkohol, bezw. Essigsäure also gleich sind. Nun ist aber zu bedenken, dass auch der zugesetzte Stoff dissociierende Wirkungen ausübt; die des Alkohols ist aber bedeutend stärker als die der Essigsäure (Dielektrizitätskonstante des Alkohols ungefähr 25, die der Essigsäure nur etwa 10), so dass durch Essigsäure die Dissociation in der That stärker als durch Alkohol herabgedrückt werden müsste.

Es wurde nun versucht, zu berechnen, welchen Betrag die durch chemische Reaktionen in den untersuchten KCl-Essigsäuregemischen hervorgerufene Dissociationsbeeinflussung annimmt. Das Resultat war ein negatives. Nach der oben (unter I.) entwickelten Formel wurde c_0, d. i. die Konzentration der neugebildeten Säure (HCl) und zugleich die des neugebildeten Salzes ($KC_2H_3O_2$) für 0·0282-norm. $KCl + 1{\cdot}87$-norm. $KC_2H_3O_2$ berechnet. Es ergab sich $c_0 = 0{\cdot}0087$, wenn man als Dissociationskonstante der Salzsäure den Wert 1·21 annimmt, der von Ostwald[1]) schätzungsweise für Trichloressigsäure ermittelt wurde; die Dissociationskonstanten von HCl und $HC_2Cl_3O_2$ liegen jedenfalls nicht weit auseinander. Aus der Gleichung (s. oben S. 226):

$$x = \frac{k'(c_2 - c_0)}{c_0}$$

wird nun die H-Ionenkonzentration im Gemische berechnet und zu $x = 0{\cdot}00385$ gefunden. Die H-Ionenkonzentration in der reinen Essigsäurelösung ohne Salzzusatz war dagegen 0·0058, also bedeutend grösser (berechnet aus der Beziehung $i^2 = k(c - i)$). Der Wert 0·00385 ist offenbar falsch, da die Inversionsgeschwindigkeit schwacher Säuren durch Zusatz eines Salzes einer starken Säure nicht vermindert, sondern eher vermehrt wird[2]); daraus folgt, dass auch der Dissociationsgrad der Säure,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 422 (1889).

[2]) Nach den Beobachtungen von Arrhenius.

für den ja die Inversionsgeschwindigkeit ein Mass ist, zum mindesten nicht in dem berechneten Masse verringert wird. Die oben aufgestellten Massenwirkungsgleichungen gelten also offenbar in diesem Falle nicht. Die durch chemische Reaktionen im *KCl*-Essigsäuregemische bedingte etwaige Leitfähigkeitsänderung wurde daher ganz ausser Betracht gelassen, zumal sich bisher ein irgendwie merklicher störender Einfluss in dieser Richtung nicht bemerkbar machte.

Es wurden dann einige Mischungen von *KCl* mit einer (im Vergleiche zu Essigsäure etwa 87 mal) stärkeren Säure, nämlich Monochloressigsäure, untersucht. Der Säuretiter wurde durch Titration mit Barytlauge bestimmt. In der folgenden Tabelle bedeutet n_1 den Salztiter, n_2 den Säuretiter; die übrigen Bezeichnungen sind dieselben wie in Tabelle 1. Die benutzte Chloressigsäure war Kahlbaumsches Präparat und sehr rein, wie sich aus der gemessenen Leitfähigkeit einer $^1/_8$-norm. Lösung ergab, die mit dem in den Kohlrauschschen Tabellen angegebenen Werte sehr gut übereinstimmte.

Tabelle 10.

$n_1\,KCl + n_2\,HCH_2ClO_2$.

Vers.-Nr.	n_1	n_2	x_1	x_2	$x_{ber.}$	$x_{gef.}$	d	D
40	0·50	2·05	0·05852	0·01771	0·07623	0·06176	24·7	11·8
41	0·50	1·023	0·05854[1])	0·01508	0·07362	0·06543	13·8	13·7
41	0·25	2·05	0·3057	0·01771	0·04828	0·04115	23·3	11·4
43	0·25	1·023	0·30523[1])	0·015083	0·04561	0·04121	14·4	14·1

Zur besseren Übersicht der bisher erhaltenen Resultate wurden die experimentell gefundenen d-Werte (prozentischer Rückgang der Salzleitfähigkeit) als Ordinaten, die zugehörigen n-Werte (Titer der Säure, bezw. des Alkohols) als Abscissen in ein Koordinatensystem eingetragen. In Fig. 1 ist der Verlauf der Leitfähigkeitsabnahme in Wasser-Essigsäure- und Wasser-Alkoholgemischen dargestellt. Der Gang der Kurven ist sehr regelmässig; zuerst gehen sie nahezu geradlinig, später verflachen sie langsam.

Fig. 2 zeigt die Kurven für 0·5- und 0·25-norm. *KCl* in Wasser-Monochloressigsäuregemischen; zum Vergleiche wurde die Kurve für 0·5 *KCl* + Essigsäure hinzugefügt. Ein Blick auf die Figur zeigt zwei Auffälligkeiten; erstens, dass die Chloressigsäurekurven beträchtlich über

[1]) Es wurden zwei verschiedene $^1/_2$-norm. und zwei verschiedene $^1/_4$-norm. *KCl*-Lösungen benutzt, woraus sich die kleinen Abweichungen in den Leitfähigkeitswerten erklären.

der Essigsäurekurve liegen, zweitens, dass sie sich schneiden, während die Essigsäurekurven für 0·5 *KCl* und 0·25 *KCl* nebeneinander laufen (Fig. 1). Die Beeinflussung beträgt im Essigsäuregemische für $n = \frac{1}{1}$ 9·9, bezw. 9·5 %, im Chloressigsäuregemische für dieselben Konzentrationen 13·6, bezw. 14·2; das stärker konzentrierte Salz wird also durch Chloressigsäure weniger beeinflusst als das schwächer konzentrierte Salz, im Gegensatze zu allen bisherigen Beobachtungen. Für den Säuretiter

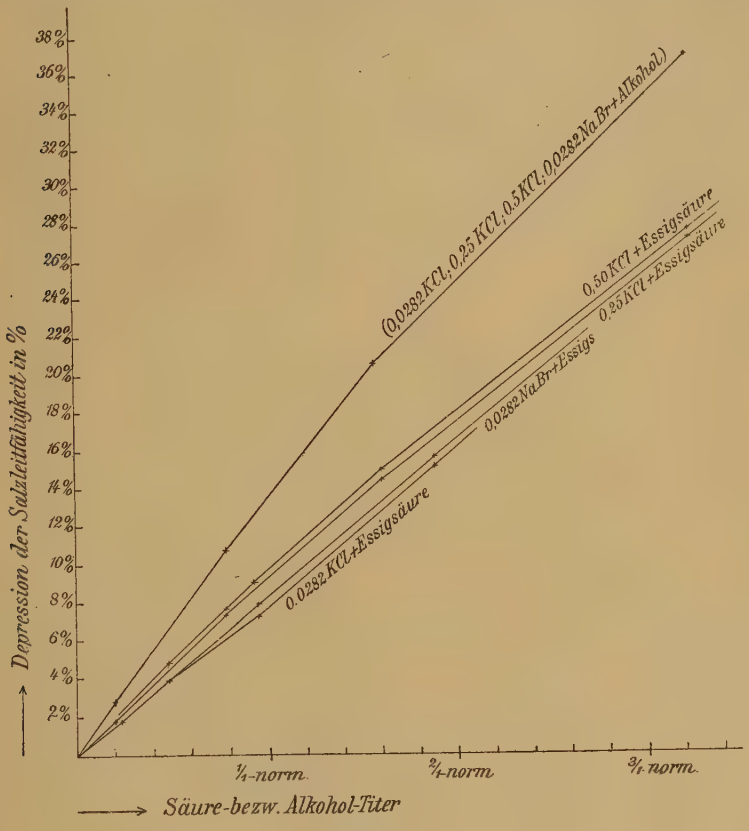

Fig. 1.

$n = \frac{2}{1}$ zeigt sich dagegen wieder die sonst beobachtete stärkere Beeinflussung des höher konzentrierten Salzes[1]). Man könnte geneigt sein, die stärkere Herabsetzung durch Chloressigsäure auf eine grössere innere Reibung der Chloressigsäurelösungen zurückzuführen. Messungen über die innere Reibung liegen hier nicht vor; aus der gleichen Konstitution

[1]) Die Vermutung lag nahe, dass Versuchsfehler vorliegen; die Versuche wurden daher wiederholt, gaben aber nahezu dasselbe Ergebnis.

der Essigsäure und der Chloressigsäure kann man aber wohl mit Recht schliessen, dass die innere Reibung beider Säuren sehr wenig voneinander abweicht[1]). Selbst wenn aber die der Chloressigsäure grösser wäre, könnte sie doch nicht erklären, warum in dem einen Falle die Leitfähigkeit der konzentrierteren *KCl*-Lösung schwächer beeinflusst wird als die der verdünnteren. Vielleicht lässt sich die Sache so erklären: Es wurde bisher angenommen, dass die Abnahme der Gemischleitfähigkeit vollständig auf Kosten der Salzleitfähigkeit zu setzen ist, die Säureleitfähigkeit dagegen nicht verändert wird. Das entspricht aber doch nur innerhalb gewisser Grenzen den thatsächlichen Verhältnissen; es wäre möglich, dass die Wanderungsgeschwindigkeit der in der Säure enthaltenen Ionen in einer konzentrierten *KCl*-Lösung eine geringere ist als in reinem Wasser. Nimmt man ganz willkürlich an, dass ein Salzgehalt = $^1/_4$-norm. die Säureleitfähigkeit um 1 % erniedrige, so müsste nach dem bisher Gefundenen in $^1/_2$-norm. *KCl*-Lösung die Säureleitfähigkeit um ungefähr 2 % erniedrigt werden. Berechnet man unter dieser Voraussetzung die *d*-Werte, dann verschwindet die Abweichung, d. h. die Leitfähigkeit des stärker konzentrierten Salzes wird stärker herabgedrückt. Gegen diese Erklärung würde allerdings wieder der Umstand sprechen, dass die genannten *KCl*-Lösungen eine geringere Reibung als reines Wasser haben, die Säureleitfähigkeit also eher wachsen müsste. Die wahrscheinlichste Erklärung ist die, dass durch chemische Reaktionen im System Salz — Säure isohydrische Beeinflussungen der Dissociation entstehen; dadurch wird die starke Abweichung im Verhalten der Chloressigsäure von der Essigsäure erklärt, die infolge ihrer geringen Affinität nur in sehr geringem Masse chemisch auf das Salz wirkt. Die Grösse der isohydrischen Beeinflussung in Rechnung zu ziehen, ist un-

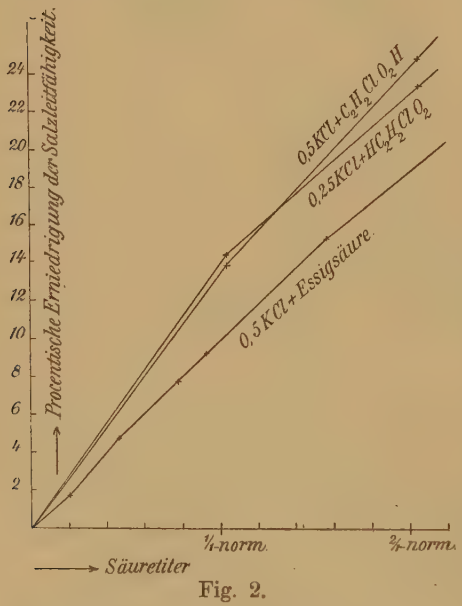

Fig. 2.

[1]) Da die Chloressigsäure mehr „aktive" Molekeln enthält, müsste die innere Reibung eher kleiner sein (siehe Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Cemie 1, 297. 1887).

möglich, weil bei den starken Elektrolyten das Massenwirkungsgesetz nicht gilt, wie auch oben für *KCl*-Essigsäuremischungen gezeigt wurde. Es wurde nun untersucht, wie die Dinge liegen bei einer Säure, deren Affinität zwischen der der Chloressigsäure und der der Essigsäure liegt. Zu dem Zwecke wurden Weinsäurelösungen mit denselben *KCl*-Konzentrationen untersucht. Das Resultat war ein negatives, da sich beim Zusammengiessen der *KCl*- und der Weinsäurelösungen besonders bei hohen Säurekonzentrationen ein weisser, krystallinischer Körper in grosser Menge abschied; dieser Körper war augenscheinlich saures weinsaures Kalium, das bekanntlich in Wasser schwer löslich ist. Die Leitfähigkeiten der Gemische sind nicht genau, da sie Schwankungen unterlagen; diese sind wohl daraus zu erklären, dass die Abscheidung des Tartrats nicht sofort quantitativ erfolgte.

Tabelle 11.

$n_1 KCl + n_2$ Weinsäure.

Vers.-Nr.	n_1	n_2	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	d	Däqu.
44	0·5	3·111	0·05854	0·01140	0·06994	0·07609	— 8·1	—
45	0·5	1·556	0·05854	0·009648	0·06819	0·08091	— 18·7	—
46	0·5	0·889	0·05854	0·007200	0·06574	0·07157	— 8·9	—
47	0·5	0·222	0·05854	0·003602	0·06214	0·06059	+ 2·7	12·0
48	0·25	3·111	0·03052	0·01140	0·04192	0·04347	— 3·7	—
49	0·25	1·556	0·03052	0·009648	0·04017	0·04454	— 10·9	—
50	0·25	0·889	0·03052	0·007200	0·03772	0·04105	— 8·8	—
51	0·25	0·222	0·03052	0·003602	0·03412	0·03369	+ 1·4	6·4

Die Weinsäuretiter sind dieselben wie die Essigsäuretiter in den entsprechenden *KCl*-Essigsäuregemischen. Die Weinsäurelösungen wurden hergestellt durch Abwägen der berechneten Mengen fester Weinsäure; die Titer sind angegeben in Äquivalenten. Ebenso bedeutet $D_{äq.}$ die Depression der Salzleitfähigkeit pro Äquivalent der zugesetzten Säure; die übrigen Bezeichnungen sind dieselben wie in Tabelle 10.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, waren nun in der Mehrzahl (6 von 8) der Gemische die gefundenen Leitfähigkeiten zum Teil ganz beträchtlich grösser als die additiv berechneten, trotzdem ein grosser Teil des Kaliums durch das ausgefallene Tartrat aus der Lösung entfernt worden war, und auch die durch Zusatz von Weinsäure vergrösserte innere Reibung[1]) die *KCl*-Leitfähigkeit erniedrigen müsste. Nun lässt

[1]) Messungen über die innere Reibung von Weinsäurelösungen sind bisher nicht angestellt worden; nach der Molekulargrösse der Weinsäure zu urteilen, muss aber die innere Reibung grösser sein als die äquimolekularer Essigsäurelösungen, der Grössenordnung nach etwa ebenso gross, wie die äquivalenter Essigsäurelösungen.

sich die chemische Reaktion, die zwischen KCl und Säure stattfindet, darstellen durch die Gleichung:

$$K^{\cdot} + H_2C_4H_4O_6 = H^{\cdot} + KHC_4H_6O_6,$$

d. h. an die Stelle der verschwindenden K-Ionen tritt eine gleiche Zahl H-Ionen, deren Beweglichkeit fünfmal so gross ist wie die des Kaliumions. Die daraus resultierende Zunahme der Leitfähigkeit nimmt bei höheren Konzentrationen der Weinsäure Beträge an, die die durch höhere Viskosität bewirkte Leitfähigkeitsabnahme weit übersteigt. Dass auch dieser Einfluss sich stark geltend macht, zeigen die Versuche 47 und 51, wo die Menge der gebildeten Salzsäure infolge der geringen Weinsäurekonzentration gering ist; hier bildete sich auch nur ein sehr geringer Niederschlag von Tartrat. Bei hoher Säurekonzentration machen sich dann die isohydrischen Einflüsse stärker geltend in dem Sinne, dass sie die H-Ionenkonzentration und damit die Leitfähigkeit erniedrigen (Versuch 44 und 48). Eine Schätzung des Betrages der drei Einflüsse ist natürlich unmöglich.

Wesentlich übersichtlicher gestalten sich die Verhältnisse, wenn die Salzkonzentration einen geringen Betrag hat, wie die folgenden beiden Tabellen zeigen. n ist in diesen der Säuretiter.

Tabelle 12.

0·0282-norm. $KCl + n$ Weinsäure.

Vers.-Nr.	n[1])	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	d	D
52	1·874	0·003841	0·001024	0·01408	0·01323	22·1	11·8
53	0·937	0·003841	0·007840	0·01168	0·01129	10·3	10·9
54	0·47	0·003841	0·005661	0·009502	0·009323	4·7	10·0
55	0·234	0·003841	0·004021	0·007862	0·007768	2·4	10·4

Tabelle 13.

0·0282-norm. $NaBr + n$ Weinsäure.

Vers.-Nr.	n[1])	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	d	D
56	1·874	0·003207	0·010237	0·013444	0·012786	20·8	10·9
57	0·937	0·003207	0·007840	0·01105	0·01073	9·9	10·5
58	0·468	0·003207	0·005661	0·008868	0·008724	4·5	9·6
59	0·234	0·003207	0·004021	0·007228	0·007150	2·4	10·4

Die Übereinstimmung der D-Werte ist ziemlich gut; es macht sich mit wachsender Säurekonzentration jedoch ein Steigen der D-Werte bemerkbar; die Depression wächst nicht in gleichem Verhältnis, sondern

[1]) Äquivalent-normal.

beschleunigt mit wachsender Säurekonzentration. Am besten ist dies aus Fig. 3 ersichtlich; diese enthält zum Vergleiche die 0·0282 *NaBr*-Essigsäurekurve[1]). Der Leitfähigkeitsrückgang in den untersuchten *KCl*-Weinsäure- und *NaBr*-Weinsäuregemischen dürfte zum grössten Teile auf die durch Weinsäurezusatz vergrösserte innere Reibung zurückzuführen sein; aber auch andere Einflüsse dürften wirksam sein, da in anbetracht der immerhin nicht geringen Avidität der Säure und den angewandten erheblichen Säurekonzentrationen sicher chemische Reaktionen, wenn auch nur in begrenztem Masse, in den untersuchten Systemen stattfinden.

In den bisher untersuchten Mischungen von anorganischen Salzen mit stärkeren organischen Säuren (Weinsäure und Chloressigsäure) liess sich der Betrag der durch chemische Reaktionen hervorgerufenen isohydrischen Dissociationsbeeinflussung nicht berechnen. Das erklärt sich daraus, dass die in Freiheit gesetzte starke Mineralsäure nicht dem Massenwirkungsgesetze gehorcht, d. h. es gilt für sie nicht die Beziehung:

$$\frac{(\text{Kationenkonzentration}) \times (\text{Anionenkonzentration})}{(\text{Konzentration des undisociierten Elektrolyten})} = \text{konst.}$$

Es wurde nun untersucht, ob es gelingt, die isohydrische Beeinflussung in Mischungen einer Fettsäure mit dem Salze einer anderen Fettsäure quantitativ in Einklang zu bringen mit den Ergebnissen der experimentell gefundenen Gemischleitfähigkeiten.

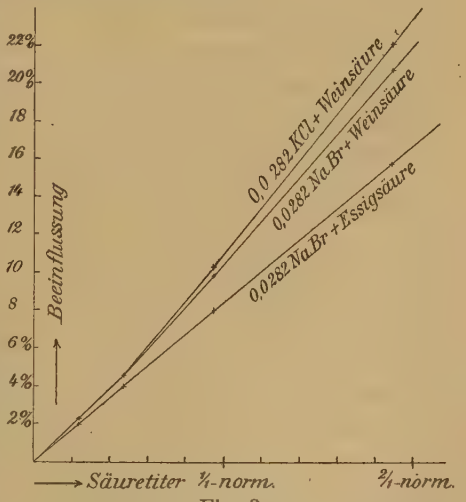

Fig. 3.

In Lösungsgemischen von *KCl* (in geringer Konzentration) und Essigsäure wurde die Leitfähigkeit nur beeinflusst durch die vergrösserte innere Reibung, die mit der Grösse der Beeinflussung in einem engen Zusammenhange stand, chemische Reaktionen spielen sich in der genannten Mischung nur zu einem sehr geringen Betrage ab, der die Leit-

[1]) Die Versuche mit *NaBr* sind augenscheinlich — dem sehr regelmässigen Gange der Kurve nach zu urteilen — viel genauer als die entsprechenden *KCl*-Essigsäureversuche.

fähigkeit nur unmerklich zu beeinflussen vermag. In Lösungen eines fettsauren Salzes und Essigsäure dagegen kommt ausser diesem Einflusse noch der isohydrische Einfluss in sehr hohem Grade in Betracht. Gelingt es, diesen zu isolieren und in Rechnung zu ziehen, dann müsste sich die so berechnete von der experimentell gefundenen Gemischleitfähigkeit in annähernd demselben Grade unterscheiden wie in den *KCl*-Essigsäuregemischen; d. h. die für die Fettsäuresalze derart gefundenen Kurven müssten sich mehr oder weniger an die *KCl*-Kurve anschliessen

Untersucht wurden die Mischungen *Na*-Formiat + Essigsäure, *Na*-Propionat + Essigsäure, *Na*-Valerianat + Essigsäure, ausserdem noch eine Anzahl anderer Mischungen. Die ausserordentlich hygroskopischen Salze wurden längere Zeit bei 100° im Trockenschranke getrocknet und dann schnell im geschlossenen Wägegläschen abgewogen; aus dem Gewichte wurde der Salztiter berechnet.

Die isohydrische Leitfähigkeitsbeeinflussung wurde so berechnet: Zuerst wurden mit Hilfe der oben entwickelten Formel für c_0 die Konzentrationen der vier im Gleichgewichte befindlichen Körper bestimmt, ausserdem aus der Gleichung $x = \frac{k'(c_2 - c_0)}{c_0}$ die Wasserstoffionenkonzentration berechnet. Aus x wurde mit Hilfe von μ_∞, der molekularen Säureleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, die Leitfähigkeit des Säuregemisches $= x \cdot \mu_\infty$ berechnet. Für μ_∞ nimmt man einen durch ungefähre Schätzung erhaltenen Wert, der zwischen den μ_∞-Werten der beiden anwesenden Säuren liegt. Streng genommen ist das gesuchte $\mu_\infty = \frac{c_0 \cdot \mu_{\infty_1} + (c_2 - c_0)\mu_{\infty_2}}{c_2}$ (c_0 und $(c_2 - c_0)$ sind die Konzentrationen, μ_{∞_1} und μ_{∞_2} die zugehörigen μ_∞-Werte der beiden im Gemische enthaltenen Säuren). Die Leitfähigkeit des im Gemische noch vorhandenen ursprünglichen Salzes wurde aus der Ausgangskonzentration c_1, der dieser zukommenden spez. Leitfähigkeit $\varkappa_1$ und der Gleichgewichtskonzentration $(c_1 - c_0)$ des Salzes berechnet; sie ist $= \frac{\varkappa_1 (c_1 - c_0)}{c_1}$. Angenommen wird dabei, dass der Dissociationsgrad des Salzes derselbe ist wie in der Ausgangskonzentration; ebenso wurde angenommen, dass das zweite Salz diesen Dissociationsgrad besitzt. Die Leitfähigkeit des neugebildeten Salzes würde sich dann berechnen zu $\frac{c_0 \cdot \varkappa_1}{c_1} \cdot \frac{\lambda_2}{\lambda_1}$, wenn λ_2 die molekulare Leitfähigkeit des neuen Salzes, λ_1 die des ursprünglichen Salzes, beide für die Ausgangskonzentration c_1, bedeuten; c_0 ist die Konzentration des neuen Salzes. (Als λ_2 und λ_1 wurden die in den Kohlrauschschen Tabellen angegebenen Werte

für $v = 32$ angenommen; v ist zwar in den von mir untersuchten Mischungen etwas grösser, ungefähr = 36, das Verhältnis $\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$ ist aber innerhalb des geringen Intervalls konstant.)

In der folgenden Tabelle sind neben n die Konzentrationen, neben $\varkappa$ die zugehörigen Leitfähigkeiten angegeben, die anderen Bezeichnungen sind dieselben wie in früheren Tabellen; nur ist bei der Berechnung von d zu beachten, dass hier der Unterschied zwischen $\varkappa$ ber. und $\varkappa$ gef. auszudrücken ist in Prozenten der Summe der beiden berechneten Salzleitfähigkeiten.

Tabelle 14.

0·02819 *Na*-Formiat + n Essigsäure.

Vers.-Nr.		*Na*-Form.	Essigsäure	Formiat. ($c_1 - c_0$)	Ameisens. (c_0)	Acetat (c_0)	Essigs. ($c_2 - c_0$)	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	d
		Mischung		Gleichgewicht						
60	n	0·02819	1·874	0·00381	0·0244	0·0244	1·850	—	—	
	$\varkappa$	0·002621	0·001869	0·000355	0·000528[1])	0·001984	—[1])	0·002867	0·002450	17·8
61	n	0·02819	0·935	0·00626	0·02192	0·02192	0·313	—	—	
	$\varkappa$	0·002621	0·001521	0·000582	0·000290′	0·001744	—	0·002616	0·002472	6·2
62	n	0·02819	0·467	0·00983	0·0188	0·0188	0·449	—	—	
	$\varkappa$	0·002621	0·001145	0·000872	0·000166	0·001496	—	0·002534	0·002476	2·5
63	n	0·02819	0·234	0·01283	0·0154	0·0154	0·218	—	—	
	$\varkappa$	0·002621	0·0008262	0·001192	0·000099	0·001222	—	0·002513	0·002489	1·0
64	n	0·02819	0·0584	0·01924	0·00895	0·00895	0·0495	—	—	
	$\varkappa$	0·002621	0·000412	0·001789	0·000031	0·000713	—	0·002533	0·002530	0·1
65	n	0·02819	0·0292	0·02174	0·00645	0·00645	0·0228	—	—	
	$\varkappa$	0·002621	0·000291	0·002020	0·000025	0·000513	—	0·002558	0·002552	0·2
66	n	0·02475	0·467	0·00769	0·01706	0·01706	0·450	—	—	
	$\varkappa$	0·002317	0·001160	0·000715	0·000184	0·001375	—	0·002274	0·002226	2·3
67	n	0·02819	1·874	0·003815	0·02437	0·02437	1·85	—	—	
	$\varkappa$	0·002615	0·001869	0·000354	0·000529	0·001979	—	0·002862	0·002454	17·5

Da der d-Wert in Versuch 60 zu gross zu sein schien, wurde der Versuch mit einer frisch bereiteten Formiatlösung wiederholt; es ergab sich aber keine wesentliche Abweichung (Versuch 67).

Der Kürze wegen ist in den beiden folgenden Tabellen nur angegeben ausser dem Salztiter der Ausgangstiter der Essigsäure (n), die berechnete Leitfähigkeit des Salzgemisches (Acetat + Propionat, bezw. Valerianat) $\varkappa_{\text{Salz.}}$, dann die berechnete ($\varkappa_{\text{ber.}}$) und die gefundene ($\varkappa_{\text{gef.}}$) Gesamtleitfähigkeit, schliesslich wieder d.

[1]) In der Kolumne unter Ameisensäure ist das Leitvermögen der gesamten Säuremenge angegeben, d. h. auch das der Essigsäure.

Tabelle 15.

0·0282-norm. *Na*-Propionat[1]) + *n* Essigsäure.

Versuchs-Nummer	*n*	ϰ Salz	ϰ ber.	ϰ gef.	*d*
68	1·874	0·002256	0·002721	0·002389	14·7
69	0·935	0·002254	0·002483	0·002380	4·5
70	0·467	0·002251	0·002364	0·002341	1·0
71	0·234	0·002246	0·002303	0·002302	0·0
72	0·0584	0·002224	0·002237	0·002228	0·5
73	0·0292	0·002203	0·002209	0·002197	0·4

Tabelle 16.

0·02814-norm. *Na*-Valerianat[2]) + *n* Essigsäure.

Versuchs-Nummer	*n*	ϰ Salz	ϰ ber.	ϰ gef.	*d*
74	1·874	0·002241	0·002710	0·002357	15·8
75	0·935	0·002241	0·002471	0·002340	5·9
76	0·467	0·002234	0·002348	0·002297	2·3
77	0·234	0·002220	0·002277	0·002247	1·4
78	0·0584	0·002160	0·002174	0·002156	0·8
79	0·0292	0·002113	0·002120	0·002105	0·7

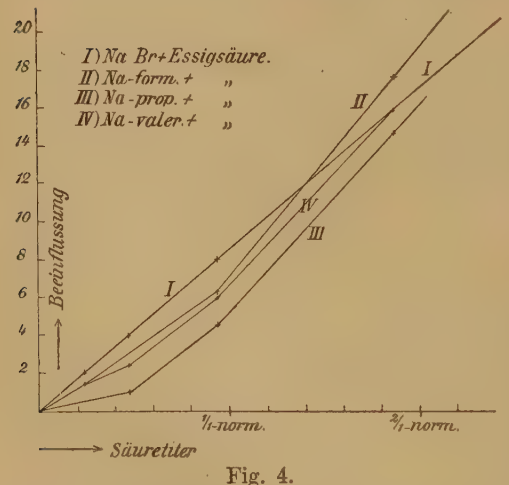

Fig. 4.

Wie man aus Fig. 4 sieht, weichen die Kurven der drei fettsauren Salze etwas von der des Bromnatriums ab, und zwar zu beiden Seiten. Nun ist aber zu beachten, dass die Essigsäure nicht ganz rein war, wie sich aus ihrer etwas zu hohen Leitfähigkeit ergab (allerdings unbedeutend), dass demnach die thatsächliche Leitfähigkeit der Säure etwas grösser ist als die berechnete. Zweitens ist die Säureleitfähigkeit berechnet worden nach der Gleichung:

$$x = \frac{k'(c_2 - c_0)}{c_0} \cdot \mu_\infty ,$$

wobei vorausgesetzt worden war, dass das *Na*-Acetat (c_0) vollständig dissociiert sei, was aber nicht zutrifft. Aus Arrhenius' Untersuchungen[3]) ergab sich für eine $NaC_2H_3O_2$-Lösung, die 1 g Salz in 1 l enthielt, ein Dissociationsgrad 0·79; nach Jahn[4]) wäre dieser Wert sogar noch 10%

[1]) Leitfähigkeit = 0·002137. [2]) Leitfähigkeit = 0·001963. [3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 631 (1887). [4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 575 (1900).

zu hoch. Eine 0·028-norm. Acetatlösung würde aber 2·3 g Salz etwa im Liter enthalten, ihr Dissociationsgrad müsste also noch geringer sein als 0·79. Nimmt man ihn zu 0·75 an und berechnet unter dieser Annahme für die beiden am stärksten von der *NaBr*-Kurve Punkte, nämlich für $n = 0{\cdot}935$ und $n = 0{\cdot}467$ im Propionat-Essigsäure-Gemisch (s. Fig. 4), die zugehörige d-Werte, so findet man für den ersten Punkt $d = 8{\cdot}0$, für den zweiten $d = 2{\cdot}7$ (die entsprechenden *NaBr*-Werte sind 8·0 und 4·0), also gute Übereinstimmung mit der *NaBr*-Kurve. Als dritte Fehlerquelle kommt, allerdings in geringem Grade, die Ungenauigkeit der in den Kohlrauschschen Tabellen angegebenen und in der Berechnung benutzten λ_v-Werte in Betracht; für die molekulare Leitfähigkeit des *Na*-Acetats bei $v = 32$ fand Ostwald den Wert 0·805, Bredig dagegen 0·788[1]); die Differenz beträgt also 2·1%. Fasst man ausserdem noch ins Auge, dass ein Fehler in der Berechnung der isohydrischen Leitfähigkeitsbeeinflussung[2]) sich in d-Wert ausserordentlich stark bemerkbar machen muss (besonders bei den geringeren Essigsäurekonzentrationen, wo die isohydrische Beeinflussung ein Vielfaches von d ist), so wird man zugestehen, dass die Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen und der Theorie so gut ist wie nur eben zu erwarten ist.

Tabelle 17.

0·025-norm. *Na*-Formiat[3]) + n Essigsäure[4]).

Versuchs-Nummer	n	$\varkappa$ Salz	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	d
80	1·88	0·002053	0·002641	0·002284	16·9
81	0·94	0·002082	0·002369	0·002278	4·4
82	0·47	0·002119	0·002303	0·002262	1·9
83	0·194	0·002174	0·002269	0·002250	0·9
84	0·097	0·002217	0·002275	0·002260	0·3
85	0·024	0·002285	0·002308	0·002300	0·3
86	0·235	0·002164	0·002274	0·002258	0·7

In der folgenden Tabelle ist in der ersten Kolumne der Elektrolyt, ausserdem nur $k_{ber.}$, $k_{gef.}$ und d angegeben.

Die Versuche 80—101 sind weniger genau ausgeführt worden, da eine grössere Genauigkeit wegen der Fehler in der Berechnung zweck-

[1]) Kohlrausch, Leitfähigkeit der Elektrolyte 168.

[2]) Z. B. infolge ungenauer Werte der Dissociationskonstanten.

[3]) Leitfähigkeit = 0·002363.

[4]) Die Bezeichnungen sind dieselben wie in den beiden letzten Tabellen. Proportionalität zwischen Leitfähigkeitserniedrigung und Fluiditätsabnahme besteht nicht; auch für die Diffusion besteht nach Abegg (Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 245. 1893) nur ein Parallelismus mit der inneren Reibung, keine Proportionalität zwischen beiden Grössen.

los erschien; die Versuchsfehler dürften bis 0·3 % betragen. Die Versuche zeigen nichts wesentlich Neues; nicht unerwähnt möchte ich jedoch lassen, dass die Werte der molaren Leitfähigkeitserniedrigung denselben Gang nehmen wie die entsprechenden inneren Reibungen. Für Essigsäure war $D = 8{\cdot}5$, für Propionsäure ist D etwa 12·5 (Versuch 87), für Buttersäure etwa 21 (Vers. 89 und 90); die von Reyher gefundenen Zunahmen der inneren Reibung für Normallösungen der betreffenden Säuren betragen 11·3, bezw. 19·7, bezw. 28·0 % der inneren Reibung des reinen Wassers, d. h. die viskositätserhöhenden, bezw. leitfähigkeitserniedrigenden Wirkungen äquimolekularen Mengen der drei Säuren wachsen mit zunehmendem Molekularvolum; diesen Einfluss des Molekularvolums fand Arrhenius auch bei (homologen) Nichtleitern.

Tabelle 18.

Vers.-Nr.	Elektrolyt	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	δ	
87	0·02 KCl + 0·256 Propionsäure	0·003465	0·003376	3·2	$D = 12{\cdot}5$
88	0·01 $NaCl$ + 0·0253 „	0·001423	0·001419	0·3	
89	0·01 $NaCl$ + 0·147 Buttersäure	0·001749	0·001712	3·1	$D = 21$
90	0·004 $NaCl$ + 0·147 „	0·001047	0·001032	3·1	$D = 21$
91	0·05 $NaCHO_2$ + 0·248 Essigsäure	0·004297	0·004172	3·0	
92	0·05 $NaCHO_2$ + 0·0257 Propionsäure	0·004387	0·004346	0·9	
93	0·05 $NaCHO_2$ + 0·147 Buttersäure	0·004176	0·004050	3·1	$D = 21$
94	0·05 $NaCHO_2$ + 0·137 Isobuttersäure	0·004190	0·004082	2·6	
95	0·05 $NaCHO_2$ + 0·0683 „	0·004270	0·004198	1·7	
96	0·05 $NaCHO_2$ + 0·0456 „	0·004309	0·004257	1·2	
97	0·02 Na-Acetat + 0·137 „	0·001524	0·001501	1·6	
98	0·02 Na-Acetat + 0·068 „	0·001534	0·001517	1·1	
99	0·02 Na-Acetat + 0.0456 „	0·001537	0·001522	1·0	
100	0·06 Buttersäure Na + 0·0256 Propionsäure	0·004034	0·004028	0·1	
101	0·02 Na-Acetat + 0·0256 „	0·001583	0·001577	0·4	

Da sich die Berechnung des isohydrischen Einflusses in einem Gemische zweier Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion, also z. B. in einem Acetat-Essigsäuregemisch, bedeutend einfacher gestaltet wie etwa in einem Formiat-Essigsäuregemisch, folglich auch weniger Fehlern ausgesetzt ist, so lag die Vermutung nahe, dass in einem Acetat-Essigsäuregemisch die gefundenen Daten sich in besserem Einklange mit der Theorie befinden würden als in den obigen Versuchen. Diese Vermutung bestätigte sich denn auch. — Nach dem Massenwirkungsgesetze besteht in einer Essigsäurelösung die Beziehung:

$$(H') \cdot (C_2H_3O_2') = k(C - C_2H_3O_2'),$$

oder:

$$c_1 \cdot c_1 = k(C - c_1),$$

wobei C die Gesamtkonzentration, c_1 die des ionisierten Anteils der Säure bedeutet. Wird nun ein Acetat in die Lösung gebracht und dadurch die $C_2H_3O_2'$-Konzentration geändert, so wird das Gleichgewicht

gestört, es verschwinden $\alpha\, C_2H_3O_2'$- und ebenso viele H'-Ionen durch Rückgang der Essigsäuredissociation. Die Gleichgewichtsbedingung ist dann: $(c_1 - \alpha + c_2)\, c_1 - \alpha) = k\,(C - (c_1 - \alpha))$, woraus sich ergiebt:

$$c_1 - \alpha = -\frac{k + c_2}{2} + \sqrt{\frac{(k + c_2)^2}{4} + k\,C}.$$

c_2 ist die Konzentration der aus dem Salze stammenden $C_2H_3O_2'$-Ionen. $c_1 - \alpha$ ist die Ionenkonzentration der Säure im Gemisch, ihre Leitfähigkeit $= (c_1 - \alpha) \cdot \mu_\infty$. Die Summe dieser und der Salzleitfähigkeit würde die Leitfähigkeit des Gemisches ergeben, wenn dieselbe durch keine anderen Ursachen beeinflusst würde. Die wirkliche Leitfähigkeit muss immer geringer sein als die berechnete, wegen des Einflusses der inneren Reibung. In Tabelle 19 bedeutet n die Säurekonzentration, $\varkappa_1'$ und $\varkappa_2$ die Leitfähigkeiten des Salzes und der Säure allein, $\varkappa_3$ die nach obiger Gleichung berechnete Leitfähigkeit der Säure im Gemisch; die übrigen Grössen haben dieselbe Bedeutung wie früher.

Tabelle 19.

0·025-norm. *Na*-Acetat + n Essigsäure.

Vers.-Nr.	n	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa_3$	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	d	D
102	1·88	0·002011	0·001876	0·000640	0·002651	0·002202	22·3	11·9
103	0·64	0·002011	0·001537	0·000334	0·002345	0·002163	9·0	9·6
104	0·267	0·002011	0·0008634	0·000096	0·002107	0·002066	2·0	7·6
105	0·178	0·002011	0·0007093	0·000065	0·002076	0·002044	1·6	8·9
106	0·107	0·002011	0·0005513	0·000039	0·002051	0·002029	1·1	10·0
107	0·134	0·002011	0·000623	0·000048	0·002059	0·002038	1·0	7·8
108	0·0534	0·002011	0·0003837	0·000019	0·002030	0·002017	0·6	—
109	0·04	0·002011	0·000334	0·000015	0·002026	0·002026	0·0	—
110	0·0267	0·002011	0·0002693	0·000010	0·002021	0·002021	0	—

In diesem Gemisch lässt sich also der isohydrische Einfluss ziemlich genau berechnen, wie man aus der annähernden Konstanz der D-Werte erkennt. Als Dissociationsgrad des Acetats wurde wieder angenommen 0·75 (siehe oben!). Im Mittel ist $D = 9{\cdot}2$, als etwas höher als für das *NaBr*-Essigsäuregemisch (8·5).

Wie Arrhenius bei der Untersuchung des Einflusses von Nichtleitern gezeigt hat[1]), kommt bei wenig dissociierten Elektrolyten ausser der Ionenreibung noch eine Erniedrigung des Dissociationsgrades stark in Betracht. Der Dissociationsgrad jedes Elektrolyten ist abhängig von der Verdünnung, d. h. von der Menge des Lösungsmittels, also des Wassers. Bei guten Elektrolyten wird aber erfahrungsgemäss der Dissociationsgrad innerhalb ziemlich weiter Grenzen verhältnismässig wenig

[1]) Näheres Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie 9, 503 (1892).

durch die Verdünnung beeinflusst. Bei schlechten Elektrolyten ist der Dissociationsgrad dagegen stark von der Verdünnung abhängig, wie man auch aus der Erfahrung weiss. Wenn nun das Lösungswasser eines schlechten Elektrolyten zum Teil durch einen anderen Körper ersetzt wird, so wird die Verdünnung verringert, damit aber auch der Dissociationsgrad. Um zu untersuchen, ob dieser Unterschied zwischen stark und schwach dissociierten Salzen auch bei Zusatz eines Elektrolyten noch gilt, wurde eine Zinksulfatlösung[1]) unter Zusatz von Essigsäure und Weinsäure untersucht; zum Vergleich wurden auch die analogen Versuche mit Alkohol ausgeführt. Die Bezeichnungen sind dieselben wie in den ersten Tabellen.

Tabelle 20.

0·0282-norm. $ZnSO_4$[2]) + n Alkohol.

Versuchs-Nummer	n	$\varkappa_1$	$\varkappa$ gef.	d	D
111	1·874	0·001978	0·001258	36·4	19·4
112	0·937	0·001978	0·001580	20·1	21·5
113	0·468	0·001978	0·001768	10·6	22·7
114	0·234	0·001978	0·001870	5·3	22·7

Tabelle 21.

0·0282-norm. $ZnSO_4$ + n Essigsäure.

Vers.-Nr.	n	$\varkappa_2$	$\varkappa_2$	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	d	D
115	1·874[3])	0·001978	0·001827	0·003782	0·003184	30·5	16·8
116	0·937	0·001978	0·001480	0·003459	0·003087	18·8	20·0
117	0·468	0·001978	0·001122	0·003100	0·002870	11·6	24·8
118	0·234	0·001978	0·008105	0·002765	0·002668	6·2	26·3

Tabelle 22.

0·0282-norm. $ZnSO_4$ + n Weinsäure.

Vers.-Nr.	n	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	d	D
119	1·874	0·001978	0·010237	0·001222	0·01191	15·6	8·3
120	0·937	0·001978	0·007840	0·009818	0·009686	6·7	7·1
121	0·468	0·001978	0·005660	0·007638	0·007591	2·4	5·1
122	0·234	0·001978	0·004022	0·007638	0·005968	1·6	6·9

Die D-Werte der letzten Tabelle dürften ungenau sein, da in ihnen, wie man leicht sieht, ein Fehler in der hohen Säureleitfähigkeit verhältnissmässig stark zum Ausdruck kommen muss. Fig. 5 veran-

[1]) Nach Arrhenius ist der Dissociationsgrad einer 0·1%igen $ZnSO_4$-Lösung = 0·38, der einer 0·1%igen KCl-Lösung dagegen 0·86 (Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 635. 1887). [2]) Äquivalent-normal.

[3]) Die Essigsäuretiter sind aus der abgewogenen Säuremenge berechnet und daher nicht ganz genau.

schaulicht die Ergebnisse der drei Tabellen; zum Vergleich sind die entsprechenden *NaBr*-Kurven mit eingetragen. Betrachtet man die Kurven *NaBr*-Alkohol und *NaBr*-Essigsäure als Mass des Einflusses der Ionenreibung, so ist der Abstand zwischen der $ZnSO_4$-Alkohol- und der *NaBr*-Alkoholkurve einerseits und zwischen der $ZnSO_4$-Essigsäure- und der *NaBr*-Essigsäurekurve andererseits ein Mass für den Dissociationsrückgang. Wie man aus der Figur leicht erkennt, ist der Dissociationsrückgang ziemlich beträchtlich, und zwar für Essigsäure erheblich grösser als für Alkohol. Dies hängt damit zusammen, dass Alkohol und Essigsäure selbst eine dissociierende Wirkung ausüben, letztere aber in bedeutend geringerem Masse als ersterer (siehe oben S. 238). Befremdlich mag es auf den ersten Blick erscheinen, dass die $ZnSO_4$-Weinsäurekurve weit unter der *NaBr*-Weinsäurekurve liegt, d. h. dass Weinsäure die Leitfähigkeit des $ZnSO_4$ weniger herabdrückt als die des *NaBr*. Dies lässt sich wohl so erklären, dass sich ein chemischer Vorgang abspielt:

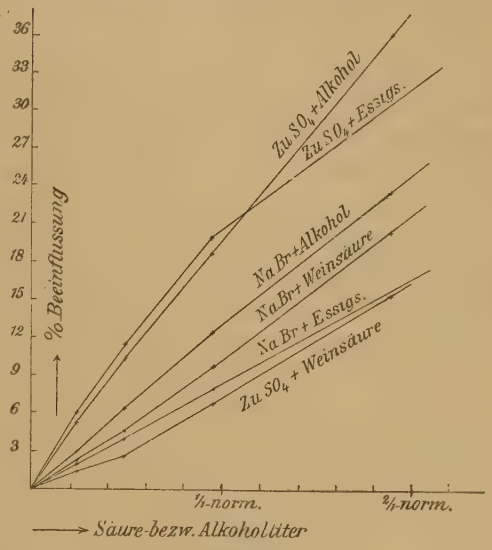

Fig. 5.

$$Zn^{\cdot\cdot} + H_2C_4H_4O_6 = 2H^{\cdot} + C_4H_4O_6Zn,$$

d. h. es bildet sich undissociiertes Zinktartrat, während an Stelle der verschwindenden $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen eine gleiche Anzahl der leichter beweglichen $H^{\cdot}$-Ionen tritt; die dadurch bedingte Leitfähigkeitserhöhung hebt die durch vergrösserte Ionenreibung hervorgerufene Erniedrigung zum Teil auf (siehe auch Seite 248).

Analoge Untersuchungen wie die obigen, welche sich auf die Beeinflussung von Salzleitfähigkeiten durch Ammoniak beziehen, sind vor einiger Zeit von F. Goldschmidt[1]) im hiesigen Institut angestellt worden. Sie ergaben ganz ähnliche Resultate, indem sich zeigte, dass Salze, bei denen keine isohydrische Einwirkung des Ammoniaks anzunehmen war, pro Mol des letzteren eine Leitfähigkeitserniedrigung von

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **28**, 124 ff. (1901).

2·5 % infolge erhöhter Ionenreibung erfuhren. Dieselbe Grösse ergab sich auch im Falle des Ammoniumchlorids, wo die isohydrische Beeinflussung quantitativ zu berechnen möglich war. Im allgemeinen aber waren die angewandten Ammoniakkonzentrationen viel zu gross, um die Berechnungen durchführen zu können, deren Grundlage die Gültigkeit der Dissociationskonstante des Ammoniaks sein musste. In einer Reihe weiterer Fälle wurde die Einwirkung des Ammoniaks auf die Chlorhydrate verschiedener Amine untersucht, und es ist nicht zweifelhaft, was auch Goldschmidt bereits (loc. cit. S. 130) hervorhebt, dass die gefundenen Zahlen sich analog erklären lassen, wie es sich oben quantitativ für die Gemische von Essigsäure und Salzen einer anderen schwachen Säure durchführbar erwiesen hat.

Goldschmidt hat nämlich schon für einige der von ihm untersuchten Gemische auf Grund der oben entwickelten Theorie die Leitfähigkeiten berechnet und ist so zu den Werten gelangt, die gut mit den experimentell gefundenen übereinstimmen. Er teilte mir folgende Resultate für drei Gemische mit, die hier angeführt seien:

I. 0·0204 n $N(CH_3)H_3Cl$ + 0·552 n NH_3: $\varkappa$ber. 0·003002. $\varkappa$gef. 0·002966
II. 0·0198 n $N(CH_3)_2H_2Cl$ + 0·552 n NH_3: $\varkappa$ber. 0·002865. $\varkappa$gef. 0·002851
III. 0·0173 n $N(CH_3)_3HCl$ + 1·03 n NH_3: $\varkappa$ber. 0·002675. $\varkappa$gef. 0·002642

In den hier angeführten Fällen ist bei den relativ geringen Konzentrationen des NH_3 die Dissociationstherme noch gültig. Für höhere Konzentrationen ist aber die Grundlage für eine analoge Berechnung aus dem vorhin angegebenen Grunde noch nicht vorhanden.

Die Feststellung, dass die Ionen verschiedener Salze in ihrer Beweglichkeit von Essigsäure gleich stark, nämlich pro Mol der letzteren um 8·5 %, verzögert werden, legt den Versuch nahe, den ich Herrn Prof. Abegg verdanke, diesen Einfluss bei allen Ionen und somit auch bei denen der Essigsäure selbst anzunehmen, und auf ihn das Abweichen der höher konzentrierten Säuren von der Dissociationsisotherme:

$$\frac{\Lambda_c \,.\, c}{\Lambda_\infty (\Lambda_\infty - \Lambda_c)} = \text{konst.}$$

zurückzuführen. Eine Versuchsreihe von Kohlrausch (1876, siehe Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen, S. 155) ergiebt folgende Zahlen (mit $\Lambda_\infty = 352$):

für c	= 0·05	0·167	0·838	1·688	2·547
10^5 konst.	= 1·66	1·67	1·45	1·11	0·83

Korrigiert man jedoch die Λ_c-Werte für die erhöhte Ionenreibung seitens der Essigsäure, indem man sie mit dem Faktor $(1 + 0{\cdot}085\,.\,c)$ multipliziert, so erhält man folgende entsprechende Werte:

konst.korr.	= 1·68	1·72	1·68	1·47	1·24

Man sieht also, dass in der That die Dissociationsisotherme nicht nur bis $c =$ ca. 0·2-norm., sondern erheblich weiter, nämlich bis etwa $c =$ 1-norm. den beobachteten Leitfähigkeiten unter Berücksichtigung der veränderlichen Ionenreibung gerecht wird, und dass erst bei noch höheren Konzentrationen die Änderung des Lösungsmittels so gross wird, dass die durch die Konstante gemessene chemische Affinität, welche aus den Ionen die undissociierte Essigsäure herzustellen strebt, andere Werte annimmt, als sie im (nahezu) reinen Wasser besitzt.

Für Ammoniak ergiebt eine analoge Berechnung keine Ausdehnung der Dissociationsisotherme auf höhere Konzentrationen, was wahrscheinlich seiner komplizierten Molekularkonstitution in wässeriger Lösung ($NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH$; s. Goldschmidt, loc. cit.) zur Last fällt. Ob, wie wahrscheinlich, für andere schwache Elektrolyte das Gebiet der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für die Ionen durch eine entsprechende Korrektur an der Molekularleitfähigkeit wegen veränderter Ionenbeweglichkeit sich erweitern lässt, erscheint von Interesse und soll weiter untersucht werden.

Zusammenfassung.

Die Untersuchung erstreckte sich auf Mischungen von guten Elektrolyten in geringer Konzentration und mehr oder minder schlechten Elektrolyten in höherer Konzentration; diese Zusammenstellung empfahl sich, weil sich ohne sie eine Trennung der verschiedenen für Gemischleitfähigkeiten geltenden Einflüsse überhaupt nicht erreichen lässt. Diese Einflüsse sind isohydrische Beeinflussung der Dissociation, Dissociationsrückgang infolge veränderten Lösungsmittels, vergrösserte Ionenreibung infolge veränderter innerer Reibung. Eine Trennung der Einflüsse 2 und 3 liess sich im allgemeinen recht gut durchführen, der isohydrische Einfluss liess sich aber nur in Mischungen einer Fettsäure mit einem Salz derselben oder einer anderen Fettsäure isolieren und dürfte sich aller Wahrscheinlichkeit nach auch für andere (organische) Säuren durchführen lassen, die dem Massenwirkungsgesetz gehorchen; in Mischungen eines anorganischen Salzes mit einer Säure war eine Berechnung des isohydrischen Einflusses unmöglich, weil hier das Massenwirkungsgesetz scheinbar nicht gilt.

Für die angestellten Versuche darf folgendes als Ergebnis gelten:

1. Die Leitfähigkeit einer Mischung ist immer kleiner als die Summe der Leitfähigkeiten der in Lösung befindlichen Elektrolyte.

2. Dieser Leitfähigkeitsrückgang ist zurückzuführen einmal auf eine Verminderung der Ionenbeweglichkeit infolge veränderter innerer Rei-

bung, dann aber auch auf einen Dissociationsrückgang infolge des veränderten Lösungsmittels; der erste Einfluss macht sich im allgemeinen bedeutend stärker bemerklich als der zweite; dieser macht sich in Gemischen schwach dissociierter Salze mit Säuren bedeutend stärker geltend als in Gemischen stark dissociierter Salze mit Säuren, für stark dissociierte Salze in hoher Konzentration wieder etwas stärker als in geringer; mit anderen Worten: Der Dissociationsrückgang wächst mit abnehmendem Dissociationsgrad des Salzes.

3. Drittens wird die Gemischleitfähigkeit bestimmt durch den isohydrischen Einfluss infolge im Gemische verlaufender chemischer Reaktionen. Der isohydrische Einfluss nimmt sehr ungleiche Beträge an; in Mischungen eines anorganischen Salzes mit einer organischen Säure ist er im allgemeinen recht klein, in Mischungen einer organischen Säure mit dem Salze einer anderen organischen Säure aber nimmt er oft einen sehr hohen Betrag an; in Mischungen der letztgenannten Art lässt sich der isohydrische Einfluss berechnen und in sehr guten Einklang mit den Versuchsergebnissen bringen.

Breslau, Physikalisch-chemische Abteilung des Chemischen Instituts,
Januar 1902.

Lebenslauf.

Ich, Hans Wolf, evangelischer Konfession, geboren am 25. März 1881 zu Meerane (Königreich Sachsen), besuchte vier Jahre die Bürgerschule in Augsburg, darauf ein Jahr die Kreisrealschule in Augsburg, von Oktober 1893 das königl. Realgymnasium „König-Wilhelm-Schule“ zu Reichenbach in Schl., wo ich Ostern 1899 das Reifezeugnis erhielt. Im S.-S. 1899 bezog ich die Universität Breslau, wo ich mich dem Studium der Chemie widmete. Am 30. Juli 1900 bestand ich mein Verbandsexamen und am 11. Juni 1902 das Examen rigorosum.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Ahrens, Cohn, Ebbinghaus, Heydweiller, Ladenburg, O. E. Meyer, Stern, Wolf.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

1. Die Natur des passiven Eisens darf noch nicht als aufgeklärt gelten.

2. Die Auffassung des Akkumulators als Konzentrationskette von vierwertigem Blei ist unbefriedigend.

3. Eine Erhöhung der Getreidezölle über den in der Regierungsvorlage normierten Betrag hinaus würde eine schwere Schädigung der deutschen Industrie bedeuten.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern

Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. **Ladenburg**

und Herrn Prof. Dr. **J. Wolf**

für das mir entgegengebrachte Wohlwollen und Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Insbesondere bin ich auch meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. **R. Abegg**

für das mir bewiesene Wohlwollen, sowie für die Anregung und liebenswürdige Unterstützung bei Ausführung meiner Arbeit zu wärmstem Danke verpflichtet.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.